

THE BRITISH LIBRARY D.S.C. FAX TRANSMISSION IN RESPONSE TO A COPYRIGHT FEE PAID REQUEST

COPYRIGHT: OUR LICENCE EFFECTIVELY RESTRICTS FAX TO PAPER TO PAPER DELIVERY. VIEWING THIS DOCUMENT ON A SCREEN OR CONTINUING TO STORE IT ELECTRONICALLY AFTER THE RECEIPT OF A SATISFACTORY PAPER COPY, IS NOT PERMITTED.



This document has been supplied by
The British Library Document Supply Centre,
on behalf of

Chemical Abstracts Service.

Warning: Further copying of this document
(including storage in any medium by electronic means),
other than that allowed under the copyright law, is not
permitted without the permission of the copyright
owner or an authorised licensing body.



CAS Document Detective Service
2540 Olentangy River Road
P.O. Box 3012
Columbus, OH 43210-0012

Si(111)碳化层中的 SiC 结晶

雷天民 陈治明 马剑平 余明斌

(西安理工大学电子工程系 应用物理系 西安 710048)

摘要 为采用 HFCVD 技术在 Si(111)衬底上外延 3C-SiC 薄层而在 Si 表面首先进行碳化处理. 实验样品用 H_2 稀释的碳化物气氛进行碳化处理, 热丝温度约为 2000℃, 衬底温度在 950℃ 到 1100℃ 之间. 用 X 射线衍射、电子衍射和俄歇能谱等分析手段研究了碳化层的组分及结构, 发现碳化层可由含碳硅结晶层、3C-SiC 结晶层和富碳的 3C-SiC 结晶层组成. 适当控制碳化条件可以调整 3C-SiC 结晶层的比例.

EEACC: 0520, 2520F

1 引言

随着半导体器件设计理论与制造技术的发展, 硅器件的工作性能已愈来愈趋近于由其材料特性决定的理论极限, 碳化硅以其在禁带宽度、临界击穿电场强度、电子饱和漂移速度以及热导率等方面相对于硅的较强优势而作为一种具有潜在应用价值的半导体材料备受关注^[1,2]. 由于碳化硅晶片十分昂贵, 利用硅晶片作为衬底外延生长 3C-SiC 的工作受到特别重视^[3~5]. 碳化硅有近 200 种不同结晶形式^[6]. 在这众多的同质异晶形中, 只有 3C-SiC 与 Si 同属立方晶系, 且为闪锌矿结构, 有可能在 Si 衬底上实现低缺陷密度的异质外延生长. 走这条技术路线, 还可将 SiC 的潜在应用优势, 与已经发展成熟的 Si 工艺技术有机地结合起来.

在 Si 衬底上外延生长 3C-SiC, 是以某种气态碳氢化合物与硅烷的混合气作为生长源, 采用两步 CVD 法进行的. 所谓两步法, 就是在通入混合气进行外延生长之前, 先将 Si 衬底暴露在单一的碳氢化合物气氛中进行数分钟表面碳化处理, 然后从碳化层表面, 而非直接从硅表面, 开始 3C-SiC 薄层的外延. 若干报道表明这种方法是可行的, 已生长出适合于试制器件的外延膜, 但对碳化层本身的研究并不多见, 对碳化层的结构以及碳化状态对后续碳化硅外延层生长质量的影响等问题的讨论也较少报道.

本文报道我们用氢稀释碳的氢化物形成的混合气氛对 Si(111)晶片表面进行碳化的一些初步实验结果. 实验样品在热丝温度约为 2000℃、衬底温度保持在 1000℃以上的高温条件下碳化处理后, 用 X 射线衍射、电子衍射和俄歇能谱等分析手段研究了碳化层的组分及结构, 发现碳化层可由含碳硅结晶层、3C-SiC 结晶层和富碳的 3C-SiC 结晶层组成. 条件控制适当可以调整 3C-SiC 结晶层的比例, 以创造良好的外延条件.

雷天民 男, 西安理工大学应用物理系副教授, 在职博士研究生, 目前从事半导体材料研究

陈治明 男, 西安理工大学电子工程系教授, 博士研究生导师, 目前从事半导体器件与材料研究

1996年8月24日收到初稿, 1996年12月9日收到修改稿

2 实验

采用热丝化学气相沉积(HFCVD)法对 Si 衬底进行高温碳化处理的实验装置如图 1 所示. 四根平行钨丝安置在衬底上方约 8mm 处, Si 衬底置于钼基座上. 基座由两个 500W 碘钨灯加热, 热丝温度由光学测温仪监测, 衬底温度由铂铑—铂热电偶监测, 反应室压强由 SVG-2FM 型微机控制的复合真空计监测, 气体流量通过质量流量计控制.

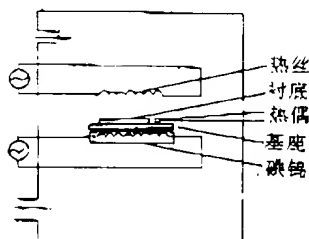


图 1 HFCVD 装置示意图

衬底为经过机械抛光的 Si(111)晶片. 衬底在置入反应室之前已经过严格清洁处理. 对反应室用机械泵、分子泵抽真空. 当压强达到 2×10^{-3} Pa 后通入氢气, 在氢气氛围保护下对衬底加热. 当衬底温度升至 1000 °C 时, 维持 10min 左右, 借以对衬底表面作进一步的清洁处理. 随后将衬底温度缓慢降至 300 °C 左右时通入碳化物气体, 以避免碳化物的过早分解与沉积. 所有碳化过程皆保持 H_2 流量为 100sccm, 通过使用不同碳化物和改变碳化物流量来改变碳化气氛中的碳浓度. 实验中采用了 CH_4 、 C_2H_4 等不同碳化物, 碳化物流量的使用范围从 0.5 sccm 到 1.0 sccm. 气体混合均匀且流量稳定后, 以 15 °C/s 左右的升温速率将衬底急速升温至碳化温度, 对硅表面进行碳化处理. 本实验中使用的碳化温度在 950 °C 到 1100 °C 之间. 碳化时, 反应室压强维持在 6.5×10^2 Pa. 热丝温度设定在 2000 °C 左右. 碳化时间约为数分钟.

除了进行透射电子衍射实验的样品要经过用 HNO_3 和 HF 混合液(1:1)的腐蚀剥离, 以除去 Si 衬底外, 其他样品未经过任何处理. 剥离下来的碳化层为浅黄色透明薄膜.

为了研究薄层的组分与结构, 利用椭圆仪测量了薄层的厚度和折射率, 并对薄层进行了俄歇能谱分析、X 射线衍射分析和电子衍射分析.

3 结果与讨论

根据俄歇能谱测试结果推算出来的一个典型碳化层的硅碳比随深度变化的情况如图 2 中曲线 a 所示. 该样品是用硅(111)抛光晶片在 C_2H_4 流量为 0.5sccm、碳化温度为 1100 °C 的实验条件下碳化 5 分钟获得的, 碳化层厚度用椭圆仪测出为 62.9nm. 由该硅碳比曲线可以看出, 碳化层的碳组分由表及里逐渐降低, 具有明显的扩散碳化迹象. 结合衍射实验进一步分析表明, 该碳化层样品由表及里由富碳 3C-SiC 结晶层、3C-SiC 结晶层和含碳硅结晶层组成. 在该样品表面以下 10nm 到 20nm 左右处的 Si/C 组分比十分接近 SiC 的化学计量比, 是 3C-SiC 结晶层.

实验发现, 导入碳化物气体时的衬底温度对碳化层质量有很大影响. 若对衬底在氢气氛围中高温处理后立即通入碳化物气体进行碳化, 则实验样品的表面会附着一层可擦掉的无光泽不透明物, 估计是乙烯过早分解沉积而成的石墨类碳物质. 若将衬底先降温至乙烯不能分解的 300 °C 左右再通入碳化物气体, 然后急速

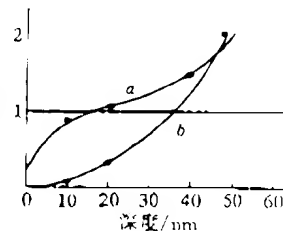


图 2 实验样品的硅碳比随深度的变化

升温至碳化温度再进行碳化处理,则一般都可在 Si 衬底表面形成一层透明而有光泽的碳化层。但是,随着碳化时间(维持碳化温度的时间)的延长,碳化层表面有出现附着石墨类物质的迹向。图 2 中的曲线 b 表示一个在同样条件下碳化了 10 分钟的实验样品的硅碳比随深度的变化。由该曲线可以看出,碳化层表面几乎全部为碳元素,且富碳的 SiC 结晶层增厚。

同一实验样品的 X 射线衍射分析和电子衍射分析表明碳化层中的碳主要与硅以闪锌矿结构形式相结合,形成 3C-SiC 结晶。图 3 所示,为其 X 射线衍射谱。图中两个明显的衍射峰分别出现在 $2\theta=28.5^\circ$ 和 35.6° 处。其中, $2\theta=35.6^\circ$ 的峰,由实验 X 射线的波长(Cu 靶 K_{α} 线, $\lambda=0.15405\text{nm}$)推算出衍射面的面间距为 0.2518nm ,按衍射面为(111)面计算,求得该碳化层的晶格常数为 0.4361nm 。同一样品的电子衍射图案示于图 4。衍射斑进一步证实薄层为单晶结构。由电子衍射花样算得的晶格常数为 0.4364nm 。两者均与 3C-SiC 的 ASTM 卡片(No. 29-1129)中列出的晶格常数 0.43589nm 相吻合。

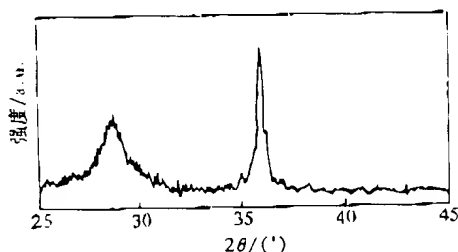


图 3 实验样品的 X 射线衍射谱



图 4 实验样品的电子衍射图案

值得注意的是,图 3 中 $2\theta=28.5^\circ$ 的衍射峰属于 Si(111)面,但其半高宽远大于标准硅晶体样品的 Si(111)衍射峰半高宽度,甚至比该衍射谱中属于 3C-SiC 的另一衍射峰宽,显然不属于碳化层下的衬底硅单晶片的衍射峰,该展宽的衍射峰可能来自碳化层与硅衬底之间的界面附近。由于高温下活性碳原子向硅中扩散替代了硅原子向表面扩散留下的空位而引起碳化层与硅衬底界面附近严重的晶格畸变。

另外两个在 CH_4 流量为 1sccm ,碳化温度为 1050°C 左右的气氛中碳化 3 分钟的实验样品的 X 射线衍射谱如图 5 所示。这两个样品在制备时的碳化物气体引入温度分别为 300°C 和 350°C 。由谱线可以看出,除了与 Si(111)和 3C-SiC(111)对应的衍射峰外,两条谱线中各多了一个衍射峰,其位置分别在 $2\theta=38.1^\circ$ 和 $2\theta=40.5^\circ$ 处。相应的衍射面面间距分别为 0.23599nm 和 0.22254nm 。这两个值分别与 2H-SiC 的(101)晶面间距 0.236nm 和 21R-SiC 的(10 $\bar{1}$ 3)晶面间距 0.223nm (见 ASTM 卡片 No. 29-1130 和 No. 22-1319)吻合。由此看来,在富碳的 3C-SiC 结晶层中,由于碳化条件的差异,也有可能形成 SiC 的其它同质异晶型晶粒。因此,为了后续 3C-SiC 外延生长的顺利进行,必须适当控制碳化条件,抑制这些同质异晶形体的形成。

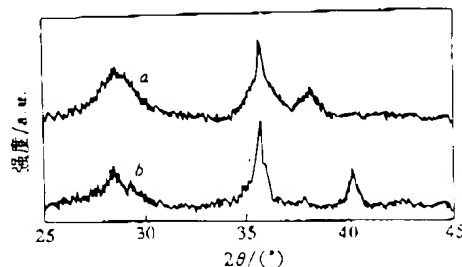


图 5 含有其他同质异晶型晶粒的碳化样品的 X 射线衍射谱

4 结论

Si (111) 晶片在 HFCVD 中经适当高温下的碳化物气氛碳化处理,可生成数十纳米厚的碳化层.分析表明,在衬底温度高于 1000℃、碳化时间超过 3 min 的条件下,碳化层由表及里由富碳 3C-SiC 结晶层、3C-SiC 结晶层和有严重晶格畸变的含碳硅结晶层组成.适当控制碳化条件可以提高 3C-SiC 结晶层的比例,并使含碳硅结晶层的晶格畸变减小.

致谢 西安理工大学材料科学与工程学院卢正欣同志在 TED 测试中给予了大力支持和帮助,自动化与信息工程学院王燕博士在样品制备中曾给予有益建议,在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- [1] Jun-Dar Hwang *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1995, 34, 1447~1450.
- [2] R. F. Davis *et al.*, Proceeding of the IEEE., 1991, 79, 677~700.
- [3] S. Yoshida *et al.*, Bull. Electrotech. Lab., 1994, 58, 3~9.
- [4] W. Just *et al.*, Materials and Engineering, 1992, B11, 317~319.
- [5] Yasuo Hirabayashi *et al.*, J. Cryst. Growth, 1993, 128, 369~374.
- [6] M. M. Rahman and S. Furukawa, Circuits and Devices, January 1992, 22~26.

SiC Crystallization in Carbonized Si(111) Layers

Lei Tianmin, Chen Zhiming, Ma Jianping and Yu Mingbin

(Xi'an University of Technology, Xi'an 710048)

Received 24 August 1996, revised manuscript received 12 September 1996

Abstract Surface of the silicon substrates on which 3C-SiC thin layers to be epitaxially grown is carbonized by using carbide gas diluted with hydrogen in a HFCVD system, with filament temperature of 2000℃ and substrate temperature of 950~1100℃. The carbonized layers were characterized by X-ray diffraction, electron diffraction and Auger electron spectroscopy etc.. It is found that the carbonized layers consist of highly carbon-doped silicon sub-layer, 3C-SiC crystalline sub-layer and silicon-doped 3C-SiC crystalline sub-layer. Under appropriate processing condition, the proportion of 3C-SiC crystalline sub-layer can be adjusted.

EEACC: 0520, 2520F